

(11) Japanese Patent Application Laid-open (KOKAI)

No. 2003-64358

(43) Laid-open: March 5, 2003

(21) Japanese Patent Application No. 2001-257420

(22) Filed: August 28, 2001

(71) Applicant: 000005968

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Yasuo SHIMOMURA

Address: c/o Mitsubishi Chemical Corporation

1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi,

Kanagawa-ken

(72) Inventor: Naoto KIJIMA

Address: c/o Mitsubishi Chemical Corporation

1000, Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi,

Kanagawa-ken

(74) Attorney: 100103997

Patent Attorney: Koji HASEGAWA

(54) TITLE OF INVENTION:

PHOSPHOR, LIGHT EMITTING DEVICE USING PHOSPHOR, AND  
DISPLAY AND LIGHTING SYSTEM USING LIGHT EMITTING  
DEVICE

(57) ABSTRACT

PURPOSE: An object of the present invention is to provide a phosphor capable of not only being readily produced but also providing a light emitting device having a high color rendering property, a light emitting device using the phosphor, and a display and a lighting system using the light emitting device as a light source thereof.

CONSTITUTION: A phosphor comprising a host material composed of a compound having a garnet crystal structure represented by the general formula (I):

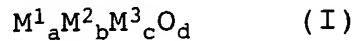


(wherein  $M^1$  is a divalent metal element,  $M^2$  is a trivalent metal element,  $M^3$  is a tetravalent metal element,  $a$  is the number of 2.7 to 3.3,  $b$  is the number of 1.8 to 2.2,  $c$  is the number of 2.7 to 3.3, and  $d$  is the number of 11.0 to 13.0), and a luminescent center ion incorporated in the host material; a light emitting device comprising the phosphor as a wavelength conversion material and a semiconductor light emitting element capable of emitting a

light in the range of from ultraviolet light to visible light; and a display and a lighting system using the light emitting device as a light source.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A phosphor comprising a host material composed of a compound having a garnet crystal structure represented by the general formula (I):



wherein  $M^1$  is a divalent metal element,  $M^2$  is a trivalent metal element,  $M^3$  is a tetravalent metal element,  $a$  is the number of 2.7 to 3.3,  $b$  is the number of 1.8 to 2.2,  $c$  is the number of 2.7 to 3.3, and  $d$  is the number of 11.0 to 13.0; and

a luminescent center ion incorporated in said host material.

2. A phosphor according to claim 1, wherein the divalent metal element  $M^1$  in the formula (I) is at least one element selected from the group consisting of Mg, Ca, Zn, Sr, Cd and Ba.

3. A phosphor according to claim 2, wherein the divalent metal element  $M^1$  in the formula (I) is Mg, Ca or Zn.

4. A phosphor according to any one of claims 1 to 3, wherein the trivalent metal element  $M^2$  in the formula (I) is at least one element selected from the group consisting

of Al, Sc, Ga, Y, In, La, Gd and Lu.

5. A phosphor according to claim 4, wherein the trivalent metal element  $M^2$  in the formula (I) is Al, Sc, Y or Lu.

6. A phosphor according to any one of claims 1 to 5, wherein the tetravalent metal element  $M^3$  in the formula (I) is at least one element selected from the group consisting of Si, Ti, Ge, Zr, Sn and Hf.

7. A phosphor according to claim 6, wherein the tetravalent metal element  $M^3$  in the formula (I) is Si, Ge or Sn.

8. A phosphor according to any one of claims 1 to 7, wherein the luminescent center ion is at least one element selected from the group consisting of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb.

9. A phosphor according to claim 8, wherein the luminescent center ion is trivalent Ce.

10. A phosphor according to any one of claims 1 to 9, wherein in the formula (I), the divalent metal element  $M^1$  is Ca, the trivalent metal element  $M^2$  is Sc, and the

tetravalent metal element  $M^3$  is Si.

11. A phosphor according to any one of claims 1 to 9, wherein in the formula (I), the divalent metal element  $M^1$  is Ca and Mg, the trivalent metal element  $M^2$  is Sc and Y, or Sc and Lu, and the tetravalent metal element  $M^3$  is Si.

12. A phosphor according to any one of claims 1 to 11, wherein the amount of the luminescent center ion is 0.0001 to 0.3 mol based on a formula weight of the host material compound.

13. A phosphor according to any one of claims 1 to 12, wherein when a light emitted therefrom is represented by XYZ color system, a sum of color coordinates x and y is not less than 0.6 [ $(x+y) \geq 0.6$ ].

14. A light emitting device comprising the phosphor as claimed in any one of claims 1 to 13 as a wavelength conversion material, and a semiconductor light emitting element capable of emitting a light in the range of from ultraviolet light to visible light.

15. A display using the light emitting device as claimed in claim 14 as a light source.

16. A lighting system using the light emitting device as claimed in claim 14 as a light source.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

(0001)

#### TECHNICAL FIELD

The present invention relates to a phosphor including a host material compound incorporating a luminescent center ion, and more particularly, to a phosphor which is useful as a wavelength conversion material capable of absorbing a light in the range of from ultraviolet light to visible light and emitting a visible light having a longer wavelength than that of the absorbed light, and can provide a light emitting device having a high color rendering property when used in combination with a semiconductor light emitting element such as light emitting diodes (LED) and laser diodes (LD), a light emitting device using such a phosphor, and a display and a lighting system using such a light emitting device as a light source thereof.

(0002)

#### PRIOR ARTS

Hitherto, white light emitting devices constituted by the combination of a gallium nitride (GaN)-based blue light emitting diode as a semiconductor light emitting element and a phosphor as a wavelength conversion material

have been noticed as a light emission source for displays or lighting systems because of a less consumption of electric power and a long service life thereof.

(0003)

In the white light emitting devices, the phosphor used therein absorbs a blue-range visible light emitted from the GaN-based blue light emitting diode, and emits a yellow light, so that a blue light unabsorbed by the phosphor is mixed with the yellow light, resulting in emission of the white light. As known in the art, the above phosphor typically includes a host material composed of an yttrium and aluminum composite oxide ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), and cerium (Ce) incorporated as a luminescent center ion therein. The phosphor is not necessarily easily produced owing to its high calcination temperature, etc.

(0004)

SUBJECT TO BE SOLVED BY THE INVENTION

In view of the above prior arts, the present invention has been attained in order to develop a phosphor capable of not only being readily produced but also providing a light emitting device having a high color rendering property. An object of the present invention is to provide a phosphor capable of not only being readily produced but also providing a light emitting device having a high color rendering property, a light emitting device using the phosphor, and a display and a lighting system

using the light emitting device as a light source thereof.

(0005)

#### MEANS FOR THE SOLUTION OF THE SUBJECT

As a result of the present inventors' earnest studies for solving the above subject, it has been found that the above object can be achieved by the phosphor including a host material composed of a compound having a specific garnet crystal structure, and a luminescent center ion incorporated in the host material. The present invention has been attained on the basis of the above finding.

(0006)

That is, a gist of the present invention is to provide a phosphor comprising a host material composed of a compound having a garnet crystal structure represented by the general formula (I):



wherein  $M^1$  is a divalent metal element,  $M^2$  is a trivalent metal element,  $M^3$  is a tetravalent metal element,  $a$  is the number of 2.7 to 3.3,  $b$  is the number of 1.8 to 2.2,  $c$  is the number of 2.7 to 3.3, and  $d$  is the number of 11.0 to 13.0; and

a luminescent center ion incorporated in said host material.

(0007)

#### EMBODIMENTS OF THE INVENTION

The phosphor of the present invention contains a host material made of a compound having a garnet crystal structure represented by the above general formula (I). Specifically, the phosphor of the present invention is generally in the form of a composite oxide containing metal elements  $M^1$ ,  $M^2$  and  $M^3$ , and contains a host material composed of a compound having a known garnet crystal structure of  $M^1_3M^2_2M^3_3O_{12}$ , wherein  $M^1$  is a divalent metal element,  $M^2$  is a trivalent metal element, and  $M^3$  is a tetravalent metal element.

(0008)

That is, although composite oxides such as, for example, the above  $Y_3Al_5O_{12}$  are known as a host material of fluorescent substances, and compounds having a garnet structure wherein  $M^1$  is a divalent metal element,  $M^2$  is a trivalent metal element and  $M^3$  is a tetravalent metal element are also known as described above, the present invention has been attained on the basis of such a finding that the compounds having a garnet structure wherein  $M^1$  is a divalent metal element,  $M^2$  is a trivalent metal element and  $M^3$  is a tetravalent metal element can be excellently used as the host material of fluorescent substances, notwithstanding properties of the fluorescent substances are considerably varied depending upon constituting elements of the host material, valence thereof, etc.

(0009)

The divalent metal element  $M^1$  in the formula (I) is usually at least one element selected from the group consisting of Mg, Ca, Zn, Sr, Cd and Ba from the viewpoint of good light emitting efficiency, preferably Mg, Ca or Zn, and more preferably Ca or a composite of Ca and Mg.

(0010)

The trivalent metal element  $M^2$  in the formula (I) is usually at least one element selected from the group consisting of Al, Sc, Ga, Y, In, La, Gd and Lu from the viewpoint of good light emitting efficiency, preferably Al, Sc, Y or Lu, and more preferably Sc, a composite of Sc and Y or a composite of Sc and Lu.

(0011)

The  $M^3$  in the formula (I) represents a tetravalent metal element is usually at least one element selected from the group consisting of Si, Ti, Ge, Zr, Sn and Hf from the viewpoint of good light emitting efficiency, preferably Si, Ge or Sn, and more preferably Si.

(0012)

Also, as described above, the garnet crystal structure is generally a crystal structure with a body centered cubic lattice which is represented by the formula (I) wherein a is 3, b is 2, c is 3 and d is 12. However, in the present invention, any of the metal elements  $M^1$ ,  $M^2$  and  $M^3$  may be replaced at the crystal lattice with an

element constituting the luminescent center ion as described later, or the luminescent center ion element may be incorporated in an interstitial space between the crystal lattices. As a result, there is a garnet crystal structure that in the formula (I), a does not become 3, b does not become 2, c does not become 3 and d does not become 12. So, in the formula (I), a is in the range of 2.7 to 3.3, preferably 2.9 to 3.1, b is in the range of 1.8 to 2.2, preferably 1.95 to 2.05, c is in the range of 2.7 to 3.3, preferably 2.9 to 3.1, and d is in the range of 11.0 to 13.0, preferably 11.65 to 12.35.

(0013)

The luminescent center ion incorporated in the compound having a garnet crystal structure as the host material is usually at least one di- to tetra-valent element selected from the group consisting of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb, preferably divalent Mn, trivalent Ce, di- or tri-valent Eu or trivalent Tb, and more preferably trivalent Ce.

(0014)

The phosphor of the present invention can be produced by subjecting a pulverized mixture comprising a divalent metal element  $M^1$ -source compound, a trivalent metal element  $M^2$ -source compound, a tetravalent metal element  $M^3$ -source compound and a luminescent center ion-source compound, to heat-calcination treatment. The pulverized mixture may be

prepared by the following methods. After pulverizing the above compounds using a dry pulverizer such as hammer mill, roll mill, ball mill and jet mill, the resultant pulverized compounds may be mixed together using a mixer such as ribbon blender, V-type blender and Henschel mixer, or after mixing the above compounds with each other, the resultant mixture may be pulverized using the dry pulverizer (in the dry method); or after adding the above compounds to a medium such as water, the resultant mixture may be pulverized and mixed together using a wet pulverizer such as a medium-agitation type pulverizer, or after pulverizing the above compounds using the dry pulverizer, the resultant pulverized compounds may be added in a medium such as water, and then the resultant mixture is mixed to prepare a slurry and further the obtained slurry may be spray-dried (in the wet method).

(0015)

Among these pulverizing and mixing methods, the use of the liquid medium is preferred because it is required to uniformly mix and disperse a small amount of the luminescent center ion-source compound in the whole mixture. The wet method is also preferred from the viewpoint of obtaining such a mixture, in which the other element-source compounds are uniformly mixed and dispersed. The above heat-calcination treatment may be conducted at a

temperature of usually 1,000 to 1,600°C, preferably 1,200 to 1,500°C for 10 minutes to 24 hours under the atmosphere selected from atmospheric air, oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, hydrogen, argon or the like in a heat-resistant container composed of alumina or quartz such as crucible or tray. These gaseous atmospheres may be used singly or in the form of a mixture thereof. Meanwhile, after the heat-calcination treatment, the obtained product may be further subjected to various treatments such as washing, drying and classification, if required.

(0016)

The heating atmosphere may be such an atmosphere required to obtain the ionic condition (ionic valence) contributing to light emission of the luminescent center ion element. For example, an oxidative or neutral atmosphere such as atmospheric air, oxygen, nitrogen and argon may be used in order to obtain trivalent Eu, etc., a weak-oxidative or weak-reducing atmosphere such as atmospheric air, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen may be used in order to obtain trivalent Ce, etc., and a neutral or reducing atmosphere such as carbon monoxide, nitrogen, hydrogen and argon may be used in order to obtain divalent Mn, divalent Eu, trivalent Tb, etc.

(0017)

In addition, the M<sup>1</sup>-source compound, M<sup>2</sup>-source

compound,  $M^3$ -source compound and luminescent center ion element-source compound may be in the form of oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, sulfates, oxalates, carboxylates, halides or the like of the respective elements. The respective element-source compounds may be selected from these compounds in consideration of reactivity for producing the composite oxide as well as no formation of  $NO_x$ ,  $SO_x$ , etc., upon the calcination, or the like.

(0018)

When the divalent metal element  $M^1$  is selected from Mg, Ca and Zn, specific examples of the  $M^1$ -source compound are as follows. That is, specific examples of the Mg-source compound may include  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$ ,  $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4$ ,  $Mg(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgCl_2$  or the like. Specific examples of the Ca-source compound may include  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca(OCO)_2 \cdot H_2O$ ,  $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $CaCl_2$  or the like. Specific examples of the Zn-source compound may include  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCO_3$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Zn(OCO)_2$ ,  $Zn(OCOCH_3)_2$ ,  $ZnCl_2$  or the like.

(0019)

When the trivalent metal element  $M^2$  is selected from Al, Sc, Y and Lu, specific examples of the  $M^2$ -source

compound are as follows. That is, specific examples of the Al-source compound may include  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  or the like. Specific examples of the Sc-source compound may include  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Sc}_2(\text{OCO})_6$ ,  $\text{Sc}(\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{ScCl}_3$  or the like. Specific examples of the Y-source compound may include  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Y}_2(\text{OCO})_6$ ,  $\text{YCl}_3$  or the like. Specific examples of the Lu-source compound may include  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{LuCl}_3$  or the like.

(0020)

When the tetravalent metal element  $\text{M}^3$  is selected from Si, Ge and Sn, specific examples of the  $\text{M}^3$ -source compound are as follows. That is, specific examples of the Si-source compound may include  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$  or the like. Specific examples of the Ge-source compound may include  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ge}(\text{OCOCH}_3)_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  or the like. Specific examples of the Sn-source compound may include  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_4$ ,  $\text{SnCl}_4$  or the like.

(0021)

When the luminescent center ion element is selected from Mn, Ce, Eu and Tb, specific examples of the luminescent center ion element-source compound are as follows. That is, specific examples of the Mn-source

compound may include  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnOOH}$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_3$  or the like. Specific examples of the Ce-source compound may include  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Ce}_2(\text{OCO})_6$ ,  $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_4$  or the like. Specific examples of the Eu-source compound may include  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Eu}_2(\text{OCO})_6$ ,  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{EuCl}_3$  or the like. Specific examples of the Tb-source compound may include  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{TbCl}_3$  or the like.

(0022)

The phosphor of the present invention comprising a host material composed of a compound having a garnet crystal structure, contains the luminescent center ion in an amount of usually 0.0001 to 0.3 mol, preferably 0.001 to 0.15 mol based on a formula weight of the compound as the host material thereof. When the content of the luminescent center ion is less than the above-specified range, the emission intensity of the resultant phosphor tends to be lowered. On the other hand, when the content of the luminescent center ion is more than the above-specified range, the emission intensity of the resultant phosphor also tends to be reduced owing to such a phenomenon called "concentration quenching".

(0023)

In the case where the phosphor of the present

invention is used as a wavelength conversion material, the phosphor, for example, containing trivalent Ce as the luminescent center ion, absorbs a light in the range of from ultraviolet light to blue-region visible light, and emits a visible light having a longer wavelength than that of the absorbed light, such as green light, yellow light, orange light, red light or a light exhibiting an intermediate color thereof. When only the light emitted from the phosphor except for a scattered component of excitation light therefor is measured by spectroscopic method to represent the color of the emitted light by XYZ color system according to JIS Z8701, a sum of color coordinates  $x$  and  $y$  is preferably not less than 0.6 ( $(x+y) \geq 0.6$ ), more preferably not less than 0.8 ( $(x+y) \geq 0.8$ ).  
(0024)

The light emitting device of the present invention includes the above phosphor as a wavelength conversion material, and a semiconductor light emitting element such as LED and LD. The light emitting device is a high-color-rendering light emitting device capable of absorbing a light in the range of from ultraviolet light to a visible light, which is emitted from the semiconductor light emitting element, and emitting a visible light having a longer wavelength than that of the absorbed light. The light emitting device may be suitably used as a light source for displays such as color liquid crystal displays,

or lighting systems such as surface-emitting type lighting systems.

(0025)

Next, the light emitting device of the present invention is explained by referring to the accompanying drawings. Fig. 2 is a schematic sectional view showing an example of a light emitting device constituted from the phosphor of the present invention as a wavelength conversion material, and a semiconductor light emitting element. Fig. 3 is a schematic sectional view showing an example of a surface-emitting lighting system into which the light emitting devices shown in Fig. 3 are incorporated. As shown in Figs. 2 and 3, the reference number 1 represents the light emitting device, the reference number 2 represents a mount lead, the reference number 3 represents an inner lead, the reference number 4 represents the light emitting element, the reference number 5 represents a phosphor-containing resin, the reference number 6 represents a conductive wire, the reference number 7 represents a molding material, the reference number 8 represents the surface-emitting lighting system, the reference number 9 represents a diffusion plate, and the reference number 10 represents a rectangular retaining casing.

(0026)

As shown in Fig. 2, the light emitting device 1 of

the present invention has a generally shell-like shape. A semiconductor light emitting element 4 made of a GaN-based blue light emitting diode, etc., is disposed within an upper cup portion of a mount lead 2, and an upper surface of the light emitting element 4 is covered with a phosphor-containing resin 5 which is formed by pouring a mixture prepared by mixing and dispersing the phosphor of the present invention with a binder such as epoxy resin and acrylic resin, into the upper cup portion. The semiconductor light emitting element 4 and the mount lead 2, and the semiconductor light emitting element 4 and an inner lead 3, are respectively electrically connected with each other by conductive wires 6, 6. These elements are wholly covered and protected by a molding material 7 composed of epoxy resin, etc.

(0027)

In addition, as shown in Fig. 3, the surface-emitting lighting system 8 into which a plurality of the light emitting devices 1 are incorporated, includes a rectangular retaining casing 10 having a light-impermeable inside surface such as a white smooth surface, a number of the light emitting devices 1 arranged on a bottom surface of the casing 10, and a diffusion plate 9 such as an opaque white acrylic resin plate which is fixed to a position corresponding to a lid for the casing 10 to equalize a light emitted from the light emitting devices.

Meanwhile, although power sources, circuits, etc., for operating the light emitting devices 1 are arranged outside the respective light emitting devices, these members are omitted from the figures for simplicity.

(0028)

When a voltage is applied to the semiconductor light emitting element 4 of the respective light emitting devices 1 by operating the surface-emitting lighting system 8, a part of a light emitted therefrom such as blue light is absorbed by the phosphor of the present invention contained as a wavelength conversion material in the phosphor-containing resin portion 5, so that a light having a longer wavelength is emitted from the phosphor. The light emitted from the phosphor is mixed with a light unabsorbed by the phosphor such as blue light to obtain a mixed light having a higher color rendering property. The thus obtained light is transmitted through the diffusion plate 9 and then irradiated in the upward direction when viewed in the figure. At this time, the light is equalized within the diffusion plate 9 of the retaining casing 10, so that a light having a uniform luminous intensity can be emitted from the lighting system.

(0029)

#### EXAMPLES

The present invention is described in more detail by Examples, but the Examples are only illustrative and not

intended to limit the scope of the present invention.

(0030)

Example 1:

0.0297 mol of  $\text{CaCO}_3$  as a  $\text{M}^1$ -source compound, 0.01 mol of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  as a  $\text{M}^2$ -source compound, 0.03 mol of  $\text{SiO}_2$  as a  $\text{M}^3$ -source compound and 0.0003 mol of  $\text{Ce}(\text{OCOCH}_3)_3$  as a luminescent center ion element-source compound were pulverized and mixed together with pure water in a wet ball mill including an alumina container and beads, dried and then passed through a nylon mesh. The resultant pulverized mixture was heat-calcined in an alumina crucible under atmospheric air at  $1,400^\circ\text{C}$  for 2 hours, and successively subjected to water-washing, drying and classification, thereby producing a phosphor.

(0031)

As a result of analyzing the thus obtained phosphor by powder X-ray diffraction method, it was confirmed that the phosphor contained a host material composed of a compound of a garnet crystal structure having a composition as shown in Table 1, and trivalent Ce as a luminescent center ion incorporated in the host material. Further, the phosphor was subjected to measurements of emission spectrum and excitation spectrum thereof. The results are shown in Fig. 1. From the thus measured emission spectrum, the color coordinates  $x$  and  $y$  in XYZ

color system prescribed in JIS Z8722 were calculated assuming that the wavelength interval was 5 nm. As a result, x was 0.28 ( $x=0.28$ ), y was 0.54 ( $y=0.54$ ), and a sum of x and y was 0.82 ( $(x+y)=0.82$ ). Further, the phosphor was irradiated with a blue light emitted from a GaN-based blue light emitting diode (peak wavelength: 465 nm), while controlling an irradiation intensity thereof. As a result, the phosphor absorbed the blue light and emitted a yellowish green color light, and further the emitted yellowish green light was then mixed with a blue light unabsorbed by the phosphor, resulting in emission of a bluish white light.

(0032)

Example 2:

The same procedure as defined in Example 1 was conducted except that 0.0147 mol of  $\text{CaCO}_3$  and 0.015 mol (as Mg) of  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  were used as a  $\text{M}^1$ -source compound, and 0.0075 mol of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and 0.0025 mol of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were used as a  $\text{M}^2$ -source compound, thereby producing a phosphor. As a result of analyzing the thus obtained phosphor by powder X-ray diffraction method, it was confirmed that the phosphor contained a host material composed of a compound of a garnet crystal structure having a composition as shown in Table 1, and trivalent Ce incorporated as a luminescent center ion in the host

material. Further, the phosphor was subjected to measurements of emission spectrum and excitation spectrum thereof. The results are shown in Fig. 2. From the thus measured emission spectrum, the color coordinates  $x$  and  $y$  were calculated by the same method as in Example 1. As a result, it was confirmed that  $x$  was 0.43 ( $x=0.43$ ),  $y$  was 0.53 ( $y=0.53$ ), and a sum of  $x$  and  $y$  was 0.96 ( $(x+y)=0.96$ ). Further, the phosphor was irradiated with a blue light by the same method as in Example 1, while controlling an irradiation intensity thereof. As a result, the phosphor absorbed the blue light and emitted a yellow color light, and further the emitted yellow light was then mixed with a blue light unabsorbed by the phosphor, resulting in emission of a white light.

(0033)

Example 3:

The same procedure as defined in Example 1 was conducted except that the heat-treating temperature was changed to  $1,200^{\circ}\text{C}$ , thereby producing a phosphor. As a result of analyzing the thus obtained phosphor by powder X-ray diffraction method, it was confirmed that the phosphor contained a host material composed of a compound of a garnet crystal structure having a composition as shown in Table 1, and trivalent Ce incorporated as a luminescent center ion in the host material. From the measured emission spectrum of the phosphor, the color

coordinates  $x$  and  $y$  were calculated by the same method as in Example 1. As a result, it was confirmed that  $x$  was 0.28 ( $x=0.28$ ),  $y$  was 0.54 ( $y=0.54$ ), and a sum of  $x$  and  $y$  was 0.82 ( $(x+y)=0.82$ ). Further, the phosphor was irradiated with a blue light by the same method as in Example 1, while controlling an irradiation intensity thereof. As a result, the phosphor absorbed the blue light and emitted a yellowish green color light, and further the emitted yellowish green light was then mixed with a blue light unabsorbed by the phosphor, resulting in emission of a bluish white light.

(0034)

Example 4:

The same procedure as defined in Example 2 was conducted except that 0.0050 mol of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and 0.0050 mol of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  were used as a  $\text{M}^{2+}$ -source compound, thereby producing a phosphor. As a result of analyzing the thus obtained phosphor by powder X-ray diffraction method, it was confirmed that the phosphor contained a host material composed of a compound of a garnet crystal structure having a composition as shown in Table 1, and trivalent Ce incorporated as a luminescent center ion in the host material. From the measured emission spectrum of the phosphor, the color coordinates  $x$  and  $y$  were calculated by the same method as in Example 1. As a result, it was

confirmed that  $x$  was 0.47 ( $x=0.47$ ),  $y$  was 0.50 ( $y=0.50$ ), and a sum of  $x$  and  $y$  was 0.97 ( $(x+y)=0.97$ ). Further, the phosphor was irradiated with a blue light by the same method as in Example 1, while controlling an irradiation intensity thereof. As a result, the phosphor absorbed the blue light and emitted a yellow color light, and further the emitted yellow light was then mixed with a blue light unabsorbed by the phosphor, resulting in emission of a white light.

(0035)

Example 5:

The same procedure as defined in Example 2 was conducted except that 0.0050 mol of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and 0.0050 mol of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  were used as a  $\text{M}^{2+}$ -source compound, thereby producing a phosphor. As a result of analyzing the thus obtained phosphor by powder X-ray diffraction method, it was confirmed that the phosphor contained a host material composed of a compound of a garnet crystal structure having a composition as shown in Table 1, and trivalent Ce incorporated as a luminescent center ion in the host material. From the measured emission spectrum of the phosphor, the color coordinates  $x$  and  $y$  were calculated by the same method as in Example 1. As a result, it was confirmed that  $x$  was 0.45 ( $x=0.45$ ),  $y$  was 0.53 ( $y=0.53$ ), and a sum of  $x$  and  $y$  was 0.98 ( $(x+y)=0.98$ ). Further, the

phosphor was irradiated with a blue light by the same method as in Example 1, while controlling an irradiation intensity thereof. As a result, the phosphor absorbed the blue light and emitted a yellow color light, and further the emitted yellow light was then mixed with a blue light unabsorbed by the phosphor, resulting in emission of a white light.

(0036)

Example 6:

The same procedure as defined in Example 1 was conducted except that 0.0147 mol of  $\text{CaCO}_3$  and 0.015 mol of ZnO were used as an  $\text{M}^{\text{I}}$ -source compound, thereby producing a phosphor. As a result of analyzing the thus obtained phosphor by powder X-ray diffraction method, it was confirmed that the phosphor contained a host material composed of a compound of a garnet crystal structure having a composition as shown in Table 1, and trivalent Ce incorporated as a luminescent center ion in the host material. From the measured emission spectrum of the phosphor, the color coordinates x and y were calculated by the same method as in Example 1. As a result, it was confirmed that x was 0.29 ( $x=0.29$ ), y was 0.54 ( $y=0.54$ ), and a sum of x and y was 0.83 ( $(x+y)=0.83$ ). Further, the phosphor was irradiated with a blue light by the same method as in Example 1, while controlling an irradiation

intensity thereof. As a result, the phosphor absorbed the blue light and emitted a yellowish green color light, and further the emitted yellowish green light was then mixed with a blue light unabsorbed by the phosphor, resulting in emission of a bluish white light.

(0037)

Table 1

| Examples  | Composition of phosphor   |
|-----------|---|
| Example 1 | $(\text{Ca}_{0.99})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{3+}$  |
| Example 2 | $(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{3+}$  |
| Example 3 | $(\text{Ca}_{0.99})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{3+}$  |
| Example 4 | $(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{3+}$  |
| Example 5 | $(\text{Ca}_{0.49}\text{Mg}_{0.50})_3(\text{Sc}_{0.50}\text{Lu}_{0.50})_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{3+}$ |
| Example 6 | $(\text{Ca}_{0.49}\text{Zn}_{0.50})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12.015}:\text{Ce}^{3+}$                          |

(0038)

EFFECT OF THE INVENTION

According to the present invention, there are provided a phosphor that is readily produced and can provide a high-color-rendering light emitting device, a light emitting device using the phosphor, and a display and a lighting system using the light emitting device as a light source.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a graph showing an emission spectrum and an excitation spectrum of a phosphor obtained in Example 1 according to the present invention.

Fig. 2 is a graph showing an emission spectrum and an excitation spectrum of a phosphor obtained in Example 2 according to the present invention.

Fig. 3 is a schematic sectional view showing an example of a light emitting device constituted from the phosphor of the present invention as a wavelength conversion material, and a semiconductor light emitting element.

Fig. 4 is a schematic sectional view showing an example of a surface-emitting lighting system into which the light emitting devices shown in Fig. 3 are incorporated.

Explanation for the reference:

- 1: light emitting device
- 2: mount lead
- 3: inner lead
- 4: semiconductor light emitting element
- 5: phosphor-containing resin
- 6: conductive wire
- 7: molding material
- 8: surface-emitting lighting system
- 9: diffusion plate

10: retaining casing

Fig. 1

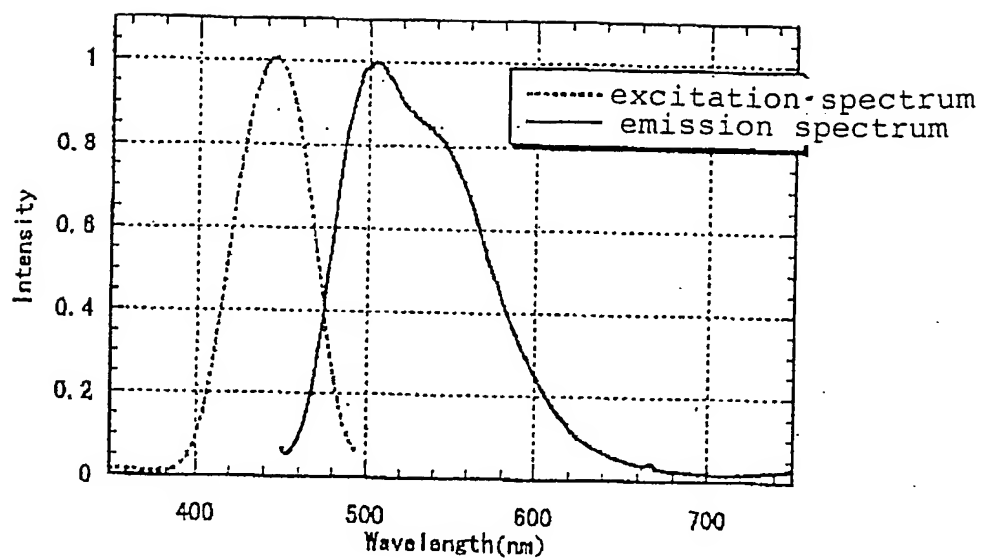


Fig. 2

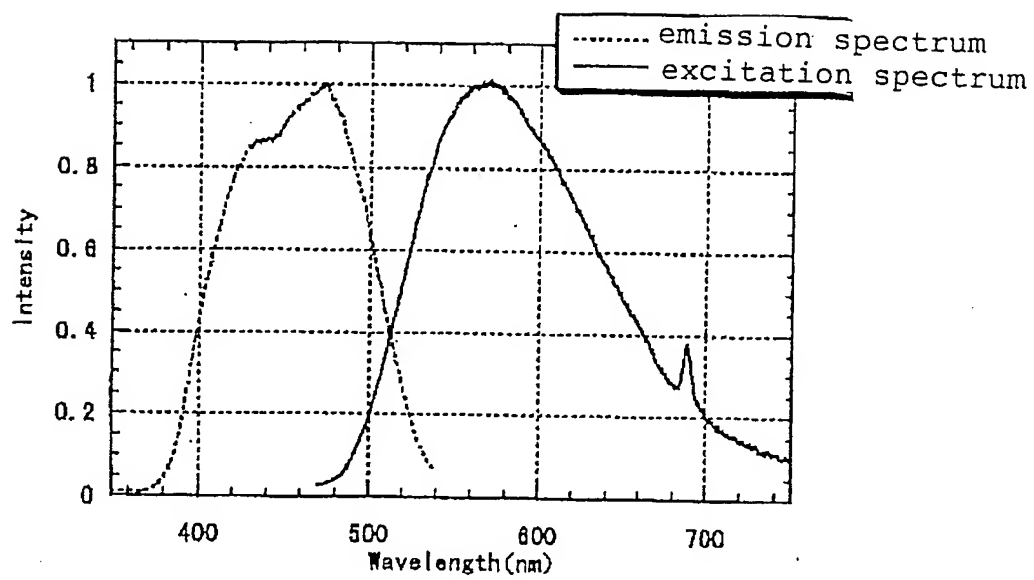


Fig. 3

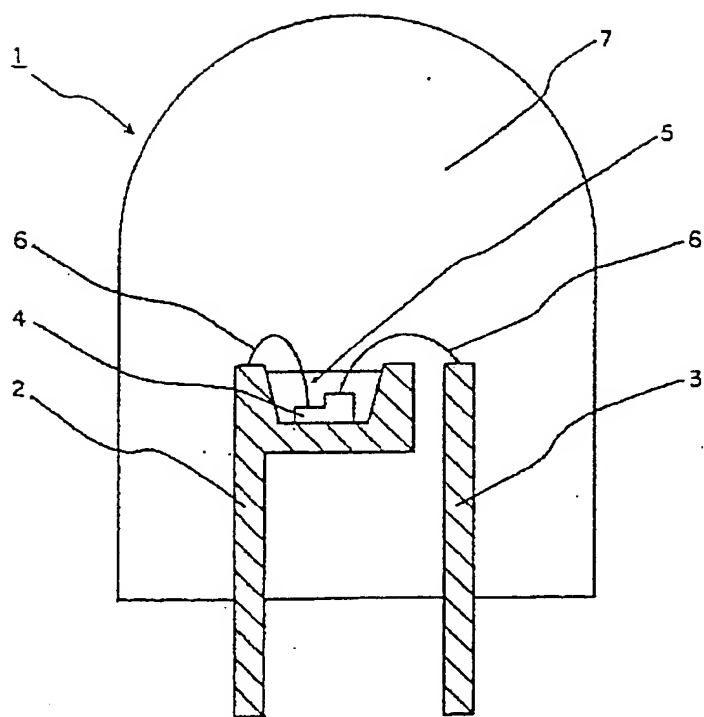
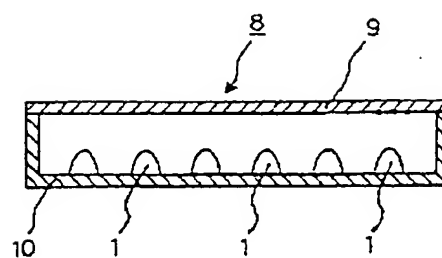


Fig. 4



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-64358

(P2003-64358A)

(43) 公開日 平成15年3月5日 (2003.3.5)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テームト <sup>7</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|------------------------|
| C 0 9 K 11/79             | C P R | C 0 9 K 11/79 | C P R 4 H 0 0 1        |
| 11/08                     |       | 11/08         | B 5 F 0 4 1            |
| 11/59                     |       | 11/59         |                        |
| H 0 1 L 33/00             |       | H 0 1 L 33/00 | N                      |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-257420 (P2001-257420)

(22) 出願日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 下村 康夫

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(72) 発明者 木島 直人

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びそれを用いた発光素子、並びに画像表示装置、照明装置

(57) 【要約】

【目的】 製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体、及び、その蛍光体を用いた発光素子、並びに、その発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置を提供する。

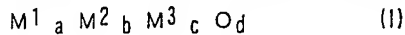
【構成】 下記一般式 (I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなる蛍光体、及び、波長変換材料としての該蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから構成されてなる発光素子、並びに、該発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置。

$M^1_a M^2_b M^3_c O_d$  (I)

【式 (I) 中、 $M^1$  は2価の金属元素、 $M^2$  は3価の金属元素、 $M^3$  は4価の金属元素をそれぞれ示し、 $a$  は2.7~3.3、 $b$  は1.8~2.2、 $c$  は2.7~3.3、 $d$  は11.0~13.0の範囲の数である。】

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなることを特徴とする蛍光体。



〔式 (I) 中、 $M^1$  は 2 価の金属元素、 $M^2$  は 3 価の金属元素、 $M^3$  は 4 価の金属元素をそれぞれ示し、 $a$  は 2、7～3、3、 $b$  は 1、8～2、2、 $c$  は 2、7～3、3、 $d$  は 11、0～13、0 の範囲の数である。〕

【請求項 2】 式 (I) における 2 価の金属元素  $M^1$  が、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd、及び Ba からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】 式 (I) における 2 価の金属元素  $M^1$  が、Mg、Ca、又は Zn である請求項 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】 式 (I) における 3 価の金属元素  $M^2$  が、Al、Sc、Ga、Y、In、La、Gd、及び Lu からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 5】 式 (I) における 3 価の金属元素  $M^2$  が、Al、Sc、Y、又は Lu である請求項 4 に記載の蛍光体。

【請求項 6】 式 (I) における 4 価の金属元素  $M^3$  が、Si、Ti、Ge、Zr、Sn、及び Hf からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 7】 式 (I) における 4 価の金属元素  $M^3$  が、Si、Ge、又は Sn である請求項 6 に記載の蛍光体。

【請求項 8】 発光中心イオンが、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及び Yb からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 9】 発光中心イオンが、3 価の Ce である請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 10】 式 (I) における 2 価の金属元素  $M^1$  が Ca であり、3 価の金属元素  $M^2$  が Sc であり、4 価の金属元素  $M^3$  が Si である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 11】 式 (I) における 2 価の金属元素  $M^1$  が Ca と Mg であり、3 価の金属元素  $M^2$  が Sc と Y、又は Sc と Lu であり、4 価の金属元素  $M^3$  が Si である請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 12】 発光中心イオンの含有量が、母体化合物 1 式量当たり 0.0001～0.3 モルである請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 13】 発光色を、XYZ 表色系で表したときの色度座標  $x$  と  $y$  の和が、 $(x+y) \geq 0.6$  を満足する請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 14】 波長変換材料としての請求項 1 乃至 1

3 のいずれかに記載の蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから構成されてなることを特徴とする発光素子。

【請求項 15】 請求項 14 記載の発光素子を光源とする画像表示装置。

【請求項 16】 請求項 14 記載の発光素子を光源とする照明装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、母体化合物が発光中心イオンを含有する蛍光体、更に詳しくは、波長変換材料として、紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長波長の可視光を発し、発光ダイオード (LED) やレーザーダイオード (LD) 等の半導体発光素子と組み合わせることにより演色性の高い発光素子を構成することができる蛍光体、及び、それを用いた発光素子、並びにその発光素子を光源とする画像表示装置、照明装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、半導体発光素子としての窒化ガリウム (GaN) 系青色発光ダイオードと、波長変換材料としての蛍光体とを組み合わせ構成される白色発光の発光素子が、消費電力が小さく長寿命であるという特徴を活かして画像表示装置や照明装置の発光源として注目されている。

【0003】この発光素子は、そこで用いられる蛍光体が、GaN 系青色発光ダイオードの発する青色領域の可視光を吸収して黄色光を発光することから、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色により白色の発光が得られるものであって、その蛍光体としては、代表的には、イットリウム・アルミニウム複合酸化物 ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) を母体とし、該母体内に発光中心イオンとしてのセリウム (Ce) を含有してなる蛍光体が知られているが、この蛍光体は、焼成温度が高い等、製造が必ずしも容易と言えるものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑み、製造が容易な蛍光体を、更には、より演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体を開発すべくなされたものであって、従って、本発明は、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体、及び、その蛍光体を用いた発光素子、並びに、その発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなる蛍光体が、前記目的を達成できることを見出し本発明に到達したもので、従って、本発明は、下

記一般式 (I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンを含有してなる蛍光体、及び、波長変換材料としての該蛍光体と、紫外光から可視光の範囲の光を発光する半導体発光素子とから構成されてなる発光素子、並びに、該発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置、を要旨とする。

【0006】  $M^1_a M^2_b M^3_c O_d$  (I)

(式 (I) 中、 $M^1$  は2価の金属元素、 $M^2$  は3価の金属元素、 $M^3$  は4価の金属元素をそれぞれ示し、 $a$  は2.7~3.3、 $b$  は1.8~2.2、 $c$  は2.7~3.3、 $d$  は11.0~13.0の範囲の数である。)

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の蛍光体は、前記一般式 (I) で表されるガーネット結晶構造の化合物を母体とするものであり、一般に、 $M^1$ 、 $M^2$ 、及び $M^3$ の金属元素を含む複合酸化物であり、 $M^1_3 M^2_2 M^3_3 O_{12}$  で表される公知のガーネット結晶構造の化合物の中で、本発明においては、その $M^1$ が2価、 $M^2$ が3価、 $M^3$ が4価の金属元素である化合物を蛍光体の母体とすることを特徴とする。

【0008】即ち、本発明は、蛍光体の母体として、例えば、前記 $Y_3 Al_5 O_{12}$ 等の複合酸化物が知られ、又、 $M^1$ が2価、 $M^2$ が3価、 $M^3$ が4価の金属元素のガーネット結晶構造の化合物も前述の如く知られているものの、蛍光体としての特性はその母体を構成する元素及びその原子価等によって大きく変化するのに対して、この $M^1$ が2価、 $M^2$ が3価、 $M^3$ が4価の金属元素のガーネット結晶構造の化合物が蛍光体の母体として優れていることを見出したことに依拠するものである。

【0009】ここで、式 (I) における2価の金属元素 $M^1$ としては、発光効率等の面から、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Zn$ 、 $Sr$ 、 $Cd$ 、及び $Ba$ からなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましく、 $Mg$ 、 $Ca$ 、又は $Zn$ であるのが更に好ましく、 $Ca$ 、又は $Ca$ と $Mg$ であるのが特に好ましい。

【0010】又、式 (I) における3価の金属元素 $M^2$ としては、同様の面から、 $Al$ 、 $Sc$ 、 $Ga$ 、 $Y$ 、 $In$ 、 $La$ 、 $Gd$ 、及び $Lu$ からなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましく、 $Al$ 、 $Sc$ 、 $Y$ 、又は $Lu$ であるのが更に好ましく、 $Sc$ 、又は $Sc$ と $Y$ 、又は $Sc$ と $Lu$ であるのが特に好ましい。

【0011】又、式 (I) における4価の金属元素 $M^3$ としては、同様の面から、 $Si$ 、 $Ti$ 、 $Ge$ 、 $Zr$ 、 $Sn$ 、及び $Hf$ からなる群から選択された少なくとも1種であるのが好ましく、 $Si$ 、 $Ge$ 、又は $Sn$ であるのが更に好ましく、 $Si$ であるのが特に好ましい。

【0012】又、ガーネット結晶構造は、一般には、前述したように、式 (I) における $a$ が3、 $b$ が2、 $c$ が3で、 $d$ が12の体心立方格子の結晶であるが、本発明においては、後述する発光中心イオンの元素が、 $M^1$ 、 $M^2$

2、 $M^3$ のいずれかの金属元素の結晶格子の位置に置換するか、或いは、結晶格子間の隙間に配置する等により、式 (I) において $a$ が3、 $b$ が2、 $c$ が3で、 $d$ が12とはならない場合もあり得、従って、 $a$ は2.7~3.3、 $b$ は1.8~2.2、 $c$ は2.7~3.3、 $d$ は11.0~13.0の範囲の数をとることとなり、 $a$ は2.9~3.1、 $b$ は1.95~2.05、 $c$ は2.9~3.1の範囲の数であるのがそれぞれ好ましく、 $d$ は11.65~12.35の範囲の数であるのが好ましい。

【0013】又、前記ガーネット結晶構造の化合物母体内に含有される発光中心イオンとしては、前記と同様の面から、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、及び $Yb$ からなる群から選択された少なくとも1種の2~4価の元素であるのが好ましく、2価の $Mn$ 、3価の $Ce$ 、2~3価の $Eu$ 、又は3価の $Tb$ であるのが更に好ましく、3価の $Ce$ であるのが特に好ましい。

【0014】本発明の前記蛍光体は、前記一般式 (I) における2価の金属元素 $M^1$ 源化合物、3価の金属元素 $M^2$ 源化合物、及び4価の金属元素 $M^3$ 源化合物、並びに、発光中心イオンの元素源化合物を、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて粉碎した後、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合するか、或いは、混合した後、乾式粉碎機を用いて粉碎する乾式法、又は、水等の媒体中にこれらの化合物を加え、媒体攪拌式粉碎機等の湿式粉碎機を用いて粉碎及び混合するか、或いは、これらの化合物を乾式粉碎機により粉碎した後、水等の媒体中に加えて混合することにより調製されたスラリーを、噴霧乾燥等により乾燥させる湿式法により、調製した粉碎混合物を、加熱処理して焼成することにより製造される。

【0015】これらの粉碎混合法の中で、特に、発光中心イオンの元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、アルミナや石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常1000~1600℃、好ましくは1200~1500℃の温度で、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分~24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

【0016】尚、前記加熱雰囲気としては、発光中心イオンの元素が発光に寄与するイオン状態(価数)を得るために必要な雰囲気が選択され、例えば、3価の $Eu$ 等の場合には、大気、酸素、窒素、アルゴン等の酸化或いは中性雰囲気下、3価の $Ce$ 等の場合には、大気、一価

化炭素、二酸化炭素、窒素等の弱酸化或いは弱還元雰囲気下、2価のMn、2価のEu、3価のTb等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下、が採られる。

【0017】又、ここで、M<sup>1</sup>源化合物、M<sup>2</sup>源化合物、及びM<sup>3</sup>源化合物、並びに、発光中心イオンの元素源化合物としては、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>、及びM<sup>3</sup>、並びに発光中心イオンの元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、稼酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時におけるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等の非発生性を考慮して選択される。

【0018】2価の金属元素M<sup>1</sup>として好ましいとする前記Mg、Ca、及びZnについて、それらのM<sup>1</sup>源化合物を具体的に例示すれば、Mg源化合物としては、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>・3MgCO<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>、Mg(OCO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、Mg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>等が、又、Ca源化合物としては、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、Ca(OCO)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O、Ca(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>等が、又、Zn源化合物としては、ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>、ZnCO<sub>3</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(OCO)<sub>2</sub>、Zn(OCOC H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>等が、それぞれ挙げられる。

【0019】又、3価の金属元素M<sup>2</sup>として好ましいとする前記Al、Sc、Y、及びLuについて、それらのM<sup>2</sup>源化合物を具体的に例示するば、Al源化合物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、AlOOH、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>等が、又、Sc源化合物としては、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sc(OH)<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Sc(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Sc<sub>2</sub>(OCO)<sub>6</sub>、Sc(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、ScCl<sub>3</sub>等が、又、Y源化合物としては、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y(OH)<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>(OCO)<sub>6</sub>、YCl<sub>3</sub>等が、又、Lu源化合物としては、Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Lu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、LuCl<sub>3</sub>等が、それぞれ挙げられる。

【0020】又、4価の金属元素M<sup>3</sup>として好ましいとする前記Si、Ge、及びSnについて、それらのM<sup>3</sup>源化合物を具体的に例示すれば、Si源化合物としては、SiO<sub>2</sub>、H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>等が、又、Ge源化合物としては、GeO<sub>2</sub>、Ge(OH)<sub>4</sub>、Ge(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>等が、又、Sn源化合物としては、SnO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O、Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Sn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>等が、それぞれ挙げられる。

いとす前記Mn、Ce、Eu、及びTbについて、それらの元素源化合物を具体的に例示すれば、Mn源としては、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnOOH、MnCO<sub>3</sub>、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、MnSO<sub>4</sub>、Mn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、MnCl<sub>2</sub>、MnCl<sub>3</sub>等が、又、Ce源化合物としては、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Ce(OH)<sub>3</sub>、Ce(OH)<sub>4</sub>、Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ce<sub>2</sub>(OCO)<sub>6</sub>、Ce(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CeCl<sub>3</sub>、CeCl<sub>4</sub>等が、又、Eu源化合物としては、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(OCO)<sub>6</sub>、EuCl<sub>2</sub>、EuCl<sub>3</sub>等が、又、Tb源化合物としては、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Tb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Tb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、TbCl<sub>3</sub>等が、それぞれ挙げられる。

【0022】以上、前記ガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に前記発光中心イオンを含有してなる本発明の蛍光体は、その発光中心イオンの含有量が、母体化合物1式量当たり0.0001~0.3モルであるのが好ましく、0.001~0.15モルであるのが更に好ましい。発光中心イオンの含有量が、前記範囲未満では、発光強度が小さくなる傾向となり、一方、前記範囲超過でも、濃度消光と呼ばれる現象により、やはり発光強度が減少する傾向となる。

【0023】又、本発明の蛍光体は、波長変換材料として用いられたとき、例えば、発光中心イオンが3価のCeである場合、紫外光から青色領域の可視光の範囲の光を吸収して、緑色、黄色、橙色、赤色、或いはそれらの中間色等の、より長波長の可視光を発する。その励起光の散乱成分を含まない、蛍光体の発光のみを分光測定した場合の発光色を、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系で表したときの色度座標xとyの和が、(x+y)≥0.6を満足するのが好ましく、(x+y)≥0.8を満足するのが更に好ましい。

【0024】本発明の発光素子は、波長変換材料としての前記蛍光体と、LEDやLD等の半導体発光素子とから構成されてなり、半導体発光素子の発する紫外光から可視光の範囲の光を吸収してより長波長の可視光を発する演色性の高い発光素子であり、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源として好適である。

【0025】本発明の発光素子を図面に基づいて説明すると、図2は、波長変換材料としての本発明の蛍光体と、半導体発光素子とから構成される発光素子の一実施例を示す模式的断面図、図3は、図2に示す発光素子を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図であり、図2及び図3において、1は発光素子、2はマウントリード、3はインナーリード、4は半導体発光素子、5は蛍光体含有樹脂部、6は導電性ワイヤー、7はモールド部材、8は面発光照明装置、9は基板、1

0は保持ケースである。

【0026】本発明の発光素子1は、図2に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード2の上部カップ内には、GaN系青色発光ダイオード等からなる半導体発光素子4が、その上が、本発明の蛍光体をエポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより形成された蛍光体含有樹脂部5で被覆されることにより固定されている。一方、半導体発光素子4とマウントリード2、及び半導体発光素子4とインナーリード3は、それぞれ導電性ワイヤー6、6で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材7で被覆、保護されている。

【0027】又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置8は、図3に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース10の底面に、多数の発光素子1を、その外側に発光素子1の駆動のための電源及び回路等（図示せず。）を設けて配置し、保持ケース10の蓋部に相当する箇所、乳白色としたアクリル板等の拡散板9を蛍光の均一化のために固定してなる。

【0028】そして、面発光照明装置8を駆動して、発光素子1の半導体発光素子4に電圧を印加することにより青色光等を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有樹脂部5における波長変換材料としての本発明の蛍光体が吸収し、より長波長の光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板9を透過して、図面上方に射出され、保持ケース10の拡散板9面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0030】実施例1

M<sup>1</sup> 源化合物としてCaCO<sub>3</sub>；0.0297モル、M<sup>2</sup> 源化合物としてSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.01モル、及びM<sup>3</sup> 源化合物としてSiO<sub>2</sub>；0.03モル、並びに発光中心イオンの元素源化合物としてCe(OCOC(H<sub>3</sub>))<sub>3</sub>；0.0003モルを純水と共に、アルミナ製容器及びビーズの湿式ボールミル中で粉砕、混合し、乾燥後、ナイロンメッシュを通過させた後、得られた粉砕混合物をアルミナ製坩堝中で、大気下、1400℃で2時間、加熱することにより焼成し、引き続いて、水洗浄、乾燥、及び分級処理を行うことにより蛍光体を製造した。

【0031】得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。又、この

蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを測定し、図1に示した。この発光スペクトルから、JIS Z8722で規定されるXYZ表色系における色度座標xとyを、波長間隔5nmとして算出したところ、x=0.28、y=0.54であり、x+y=0.82であった。又、この蛍光体に、GaN系青色発光ダイオード（ピーク波長465nm）の青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色によりやや青味がかった白色を示した。

【0032】実施例2

M<sup>1</sup> 源化合物としてCaCO<sub>3</sub>；0.0147モルと、Mg(OH)<sub>2</sub>・3MgCO<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O；Mgとして0.015モル、M<sup>2</sup> 源化合物としてSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.0075モルと、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.0025モルを、それぞれ用いた外は、実施例1と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルを測定し、図2に示した。この発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標xとyを算出したところ、x=0.43、y=0.53であり、x+y=0.96であった。又、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

【0033】実施例3

加熱処理の温度を1200℃とした外は、実施例1と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標xとyを算出したところ、x=0.28、y=0.54であり、x+y=0.82であった。又、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色によりやや青味がかった白色を示した。

【0034】実施例4

M<sup>2</sup> 源化合物としてSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.0050モルと、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；0.0050モルを用いた外は、実施例2と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例

1と同様にして色度座標 $x$ と $y$ を算出したところ、 $x=0.47$ 、 $y=0.50$ であり、 $x+y=0.97$ であった。又、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

#### 【0035】実施例5

M<sup>2</sup> 源化合物として $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ；0.0050モルと、 $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ；0.0050モルを用いた外は、実施例2と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標 $x$ と $y$ を算出したところ、 $x=0.45$ 、 $y=0.53$ であり、 $x+y=0.98$ であった。又、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色

表1

|       | 蛍 光 体 組 成   |
|-------|---|
| 実施例 1 | $(\text{Ca}_{0.99})_2\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$  |
| 実施例 2 | $(\text{Ca}_{0.40}\text{Mg}_{0.60})_2(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})_2\text{Si}_2\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$  |
| 実施例 3 | $(\text{Ca}_{0.99})_2\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$  |
| 実施例 4 | $(\text{Ca}_{0.40}\text{Mg}_{0.60})_2(\text{Sc}_{0.50}\text{Y}_{0.50})_2\text{Si}_2\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$  |
| 実施例 5 | $(\text{Ca}_{0.40}\text{Mg}_{0.60})_2(\text{Sc}_{0.50}\text{Lu}_{0.50})_2\text{Si}_2\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$ |
| 実施例 6 | $(\text{Ca}_{0.40}\text{Zn}_{0.60})_2\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_{12.015} : \text{Ce}^{3+}$                          |

#### 【0038】

【発明の効果】本発明によれば、製造が容易であると共に、演色性の高い発光素子を得ることができる蛍光体、及び、その蛍光体を用いた発光素子、並びに、その発光素子を光源とする画像表示装置及び照明装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で得られた蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトルである。

【図2】 本発明の実施例2で得られた蛍光体の発光スペクトル及び励起スペクトルである。

【図3】 波長変換材料としての本発明の蛍光体と、半導体発光素子とから構成される発光素子の一実施例を示す模式的断面図である。

光を吸収して黄色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色により白色を示した。

#### 【0036】実施例6

M<sup>1</sup> 源化合物として $\text{CaCO}_3$ ；0.0147モルと、 $\text{ZnO}$ ；0.015モルを用いた外は、実施例1と同様にして蛍光体を製造した。得られた蛍光体は、粉末X線回折による解析により、表1に示す組成のガーネット結晶構造の化合物を母体とし、該母体内に発光中心イオンとして3価のCeを含有するものであることが確認された。又、この蛍光体の発光スペクトルから、実施例1と同様にして色度座標 $x$ と $y$ を算出したところ、 $x=0.29$ 、 $y=0.54$ であり、 $x+y=0.83$ であった。又、この蛍光体に、実施例1と同様にして青色光を照射し、その照射強度を調節したところ、その青色光を吸収して黄緑色光を発光し、蛍光体に吸収されなかった青色光との混色によりやや青味があった白色を示した。

#### 【0037】

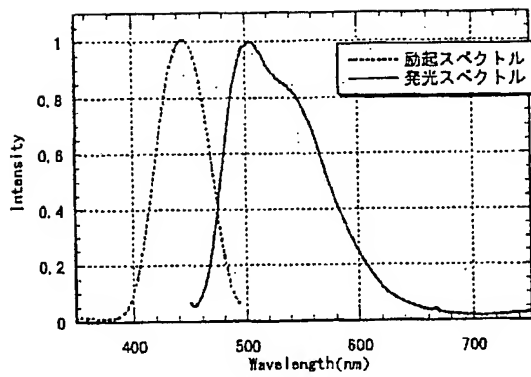
【表1】

【図4】 図3に示す発光素子を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図である。

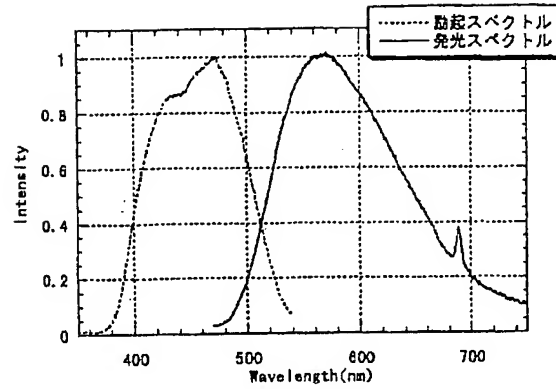
#### 【符号の説明】

- 1；発光素子
- 2；マウントリード
- 3；インナーリード
- 4；半導体発光素子
- 5；蛍光体含有樹脂部
- 6；導電性ワイヤー
- 7；モールド部材
- 8；面発光照明装置
- 9；拡散板
- 10；保持ケース

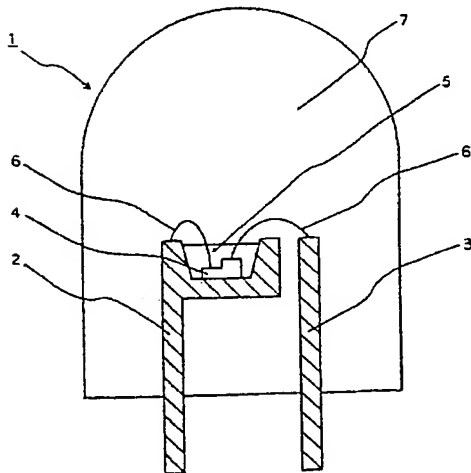
【図1】



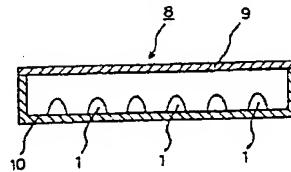
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA06 XA12 XA13  
 XA14 XA20 XA21 XA22 XA30  
 XA31 XA32 XA38 XA39 XA40  
 XA48 XA49 XA50 XA56 XA57  
 XA64 XA71 XA72 YA24 YA25  
 YA26 YA27 YA28 YA29 YA58  
 YA59 YA60 YA62 YA63 YA65  
 YA66 YA67 YA68 YA69 YA70  
 5F041 AA11 AA12 EE25